

(19) OFICIUL DE STAT
PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
București

ROMANIA



(11) Nr. brevet: **108962 B1**
(51) Int.Cl.⁵ C 07 D 303/02

(12)

BREVET DE INVENTIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: **94-00083**

(22) Data de depozit: **21.01.94**

(30) Prioritate:

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
31.10.94 BOPI nr. 10/94

(45) Data publicării brevetului:
BOPI nr.

(61) Perfecționare la brevet:
Nr. 107946

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(87) Publicare internațională:
Nr.

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 107946, 72086

(71) Solicitant: **S.C. Verachiin S.A. , Giurgiu, RO**

(73) Titular: **(71)**

(72) Inventatori: **Niculescu George, Popescu Vasile, Frey Mihai, Dumitru Paul, Defta Petru, Paraschivescu Traian, RO**

(54) Procedeu pentru fabricarea epiclorhidrinei

(57) Rezumat: Invenția se referă la un procedeu pentru fabricarea epiclorhidrinei, din diclorhidrinele propilenei, ca soluție și hidroxid de calciu în suspensie, în care reacția de saponificare are loc într-o coloană cu talere, cu un timp de reacție, pe talere, bine determinat și epiclorhidrina formată

este antrenată cu abur introdus la bază, în raport determinat față de alimentare și perfecționează astfel invenția principală cu descrierea nr.107946.

Revendicări: 1

Figuri: 2

RO 108962 B1



Prezenta invenție se referă la un procedeu pentru fabricarea epiclorhidrinei din diclorhidrinele izomere ale propilenei și hidroxid de calciu și constituie o perfecționare a invenției cu descrierea nr.107946.

Este cunoscut procedeul de obținere a epiclorhidrinei prin saponificarea diclorhidrinelor izomere ale propilenei cu hidroxid de calciu ca suspensie apoasă (RO 72086).

Procedeul, conform invenției principale, constă în reacția dintre diclorhidrinele propilenei și hidroxid de calciu suspensie, într-o coloană cu talere de reacție și antrenarea cu abur a epiclorhidrinei formate, aburul fiind alimentat sub ultimul taler de jos și circulând ascendent; vaporii rezultați de pe primul taler fiind distilați într-o unitate de rectificare, care primește ca reflux faza apoasă, obținută după condensarea vaporilor de la vârful unității de rectificare și separarea prin decantare a fazei organice conținând epiclorhidrina formată.

Dezavantajele acestui procedeu constau în: valoarea prea mare a timpului de staționare pe un taler, care duce la o conversie atât a diclorhidrinelor, dar și a epiclorhidrinei formate, cu toate că se antrenează cu vaporii epiclorhidrina formată precum și randamentul în epiclorhidrină mult sub prevederi, cu toată condensarea în două trepte a amestecului de vaporii.

Procedeul, conform invenției, înlătură aceste dezavantaje, prin aceea că soluția de diclorhidrine se preîncălzește la temperatura de 87°C, timpul de staționare a soluției de reacție pe fiecare taler al coloanei este cuprins între 0,15 și 0,20 min preferabil 0,17 min, valoarea raportului gravimetric abur de antrenare/alimentare este între 0,2 și 0,27, preferabil 0,24, iar raportul molar între hidroxidul de calciu și diclorhidrine la alimentare este de 1,2.

Procedeul, conform prezentei invenții, relativ la valoarea timpului de staționare pe talerele coloanei de reacție și la raportul abur antrenare/alimentare prezintă următoarele avantaje:

- randament foarte ridicat în produs util, 92,5% per trecere și 95,5% per total (cu recuperarea epiclorhidrinei nereactionate);
- ape reziduale cu încărcare organică

foarte redusă, ușor de epurat sau care nu mai trebuie epurate organic;

- rectificarea vaporilor antrenați de la unitatea de reacție printr-o singură treaptă, de condensare totală;

- prin recuperarea căldurii vaporilor rectificați la preîncălzirea soluției de diclorhidrine ce alimentează zona de reacție și la preîncălzirea refluxului dat la zona de rectificare se realizează economie de abur de încălzire.

Se dă în continuare un exemplu de aplicare a prezentei invenții în legătură cu fig.1, care reprezintă schema instalației de fabricare a epiclorhidrinei și fig.2, care redă condițiile optime prezentate, de valori ale timpului spațial pe talere și ale raportului abur stripare/ alimentare.

O soluție de diclorhidrine izomere ale propilenei, cu un debit de 44500 kg/h, conținând 4,1% diclorhidrine și 0,26% 1,2,3-triclorpropan, se alimentează pe o conductă 1 printr-un preîncălzitor cu vaporii ce se condensează 2, până la temperatura de 87°C, pe primul taler al unei coloane 3, cu talere de reacție și antrenare în număr de 12. Pe același taler se alimentează o suspensie de 8% hidroxid de calciu, cu debit de 7850 kg/h printr-o conductă 4.

La partea inferioară se injectează abur saturat prin conducta 5 cu debit de 12700 kg/h și presiune de 4 barr. Pe la partea inferioară a coloanei 3, printr-o conductă 6, se evacuează ape reziduale de proces cu debit de 63530 kg/h, cu temperatura de 105°C, conținând 0,106% glicerină, 4,3% clorură de calciu și mici concentrații de triclorpropan și alți produși organici.

Vaporii de pe primul taler, formați din apă, epiclorhidrină și diclorhidrine antrenate, intră într-o zonă de rectificare 7, unde are loc rectificarea într-o singură treaptă a acestor vaporii, prin refluxul de ape cu epiclorhidrina, alimentat la partea superioară a zonei, printr-o conductă 8 cu debit de 6750 kg/h, după ce a fost reîncălzit până la temperatura de 87°C într-un schimbător de căldură 9. Vaporii de la partea superioară a zonei de rectificare 7, printr-o conductă 10, cu temperatura de 98°C, concentrați în epiclorhidrină, datorită refluxării diclorhidrinei și apei din zona 7, către zona de reacție 3, preîncălzesc refluxul într-un

schimbător 9 și soluția de diclorhidrine în preîncălzitorul 2 se condensează și se răcesc până la 65°C, se răcesc suplimentar până la 25°C într-un răcitor 11 și se decantează în două faze într-un decantor 12 o fază apoasă 5 superioară conținând 6% epiclorhidrina cu debit 6750 kg/h, care prin conducta 9 se refluxează la vârful zonei 7 de rectificare și o fază organică, inferioară, cu debit de 1515,2 kg/h, conținând 79,8% epiclorhidrină, 2,82% 10 diclorhidrine, 6% triclorpropan, 1,4% apă, alți produși organici clorurați, care printr-o conductă 13 se trimite la purificare prin rectificare.

Coloana de reacție, cu talere identice, 15 este astfel realizată încât timpul mediu de staționare a lichidului pe un taler este de 0,140 min, iar raportul abur/alimentare are valoarea de 0,242. Randamentul molar în epiclorhidrină, colectată într-un decantor 12, 20 față de diclorhidrinele din alimentare este de 92,5%. Dacă se recuperează diclorhidrina din epiclorhidrină și se recirculă la reacția de saponificare, se obține un randament molar de 95,1%, de transformare în epiclorhidrina 25 recuperată față de diclorhidrinele alimentate.

Conform prezentei invenții, timpul de staționare a soluției cu reactanți pe fiecare taler este un parametru de mare importanță. Coloana de reacție cu talerere prezintă o 30 succesiune de reactoare cu amestecare

perfectă, înseriate. Amestecarea perfectă este dată de barbotarea aburului de antrenare. Din teoria reacțiilor consecutive se cunoaște faptul că dacă reacțiile au loc într-un sistem de reactoare cu amestecare perfectă, în serie, conversia maximă se obține pe un număr de reactoare suficient de mare, în fiecare din ele timpul de staționare fiind suficient de redus. În cazul reacțiilor consecutive, selectivitatea în produs intermediar (epiclorhidrina) este cu atât mai mare cu cât se antrenează produsul intermediar cu un debit de vapori, mai mare, adică atunci când raportul abur/alimentare este mai mare.

Dependența randamentului molar în epiclorhidrina de timpul de staționare pe un taler este redată după date experimentale directe în fig.2. Aceste date au fost obținute pe coloana experimentală cu 12 talere la care valoarea timpului de staționare pe un taler a fost variată, prin modificarea debitului de alimentare cu reactanți pentru o valoare aproape constantă a raportului abur/alimentare de 0,23 ... 0,25. Alimentarea a fost preîncălzită la 87°C.

În tabelul de mai jos, se redă dependența randamentului molar în epiclorhidrina din faza organică separată după condensare față de diclorhidrinele alimentate, de raportul gravimetric abur/alimentare.

Timp staționare pe un taler - min. -	Raport abur/alimentare	Randament în epiclorhidrină - % molar -
0,168	0,105	80,2
0,182	0,207	88,7
0,175	0,248	90,1
0,181	0,267	92,7

Din fig.2 rezultă importanța timpului spațial pe taler asupra randamentului în epiclorhidrină, mai ales în domeniul valorilor 0,15 ... 0,25 min. Din tabel rezultă importanța mare a raportului gravimetric: abur de stripare/alimentare; mai ales la valori reduse ale acestui raport, randamentul în epiclorhidrină crește brusc cu creșterea valorii raportului, încât pentru randamente de peste 90% este necesar ca aburul de stripare să fie peste 25% din alimentare.

Conform prezentei invenții, consumul 50

de abur de stripare dat sub ultimul taler este diminuat dacă se preîncălzește soluția de diclorhidrine din alimentare cu vapori din exterior sau cu alt agent termic. În mod favorabil pentru consumul energetic al procesului, la această preîncălzire se utilizează în totalitate sau o parte din vaporii de la vârful unității de rectificare, după ce în prealabil acești vapori au preîncălzit și refluxul apos cu epiclorhidrina, provenit din condensarea vaporilor și separarea prin decantare a fazei apoase de faza organică.

5

De asemenea, pentru consumul redus de abur al procesului conform invenției este favorabil a se introduce la reacție soluția de diclorhidrine și suspensia de lapte de var de concentrație ridicată, așa ca aportul termic de încălzire al acestora să fie mai redus.

Revendicare

Procedeu pentru fabricarea epiclorhidrinei din diclorhidrinele propilenei și hidroxid de calciu într-o singură unitate de reacție, o coloană cu talere unde are loc și antrenarea cu abur, care circulă ascendent, a epiclorhidrinei formate, vaporii de pe primul taler intră într-o zonă de rectificare în care epiclorhidrina se concentrează în vaporii, prin refluxul apos cu epiclorhidrina, alimentat la

6

partea superioară a zonei de rectificare, vaporii finali se condensează, se răcesc și se decantează, separându-se o fază apoasă cu epiclorhidrina ce se trimite ca reflux la zona de rectificare și o fază organică inferioară ce conține epiclorhidrina formată și care se trimite la purificare, conform invenției principale cu descrierea nr.107946, caracterizat prin aceea că soluția de diclorhidrine se preîncălzește la temperatura de 87°C; timpul de staționare al soluției de reacție, pe fiecare taler al coloanei, este cuprins între 0,15 și 0,20 min preferabil 0,17 min; valoarea raportului gravimetric abur de antrenare/alimentare este între 0,2 și 0,27, preferabil 0,24; iar raportul molar între hidroxidul de calciu și diclorhidrine la alimentare este de 1,2.

Președintele comisiei de examinare: chim. Novac Maria
Examinator: ing. Marin Elena

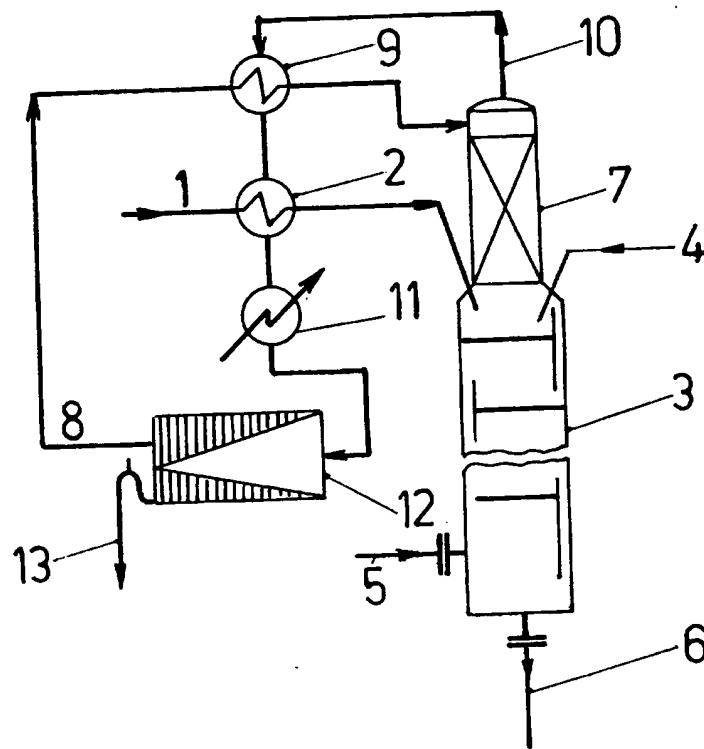


Fig.1

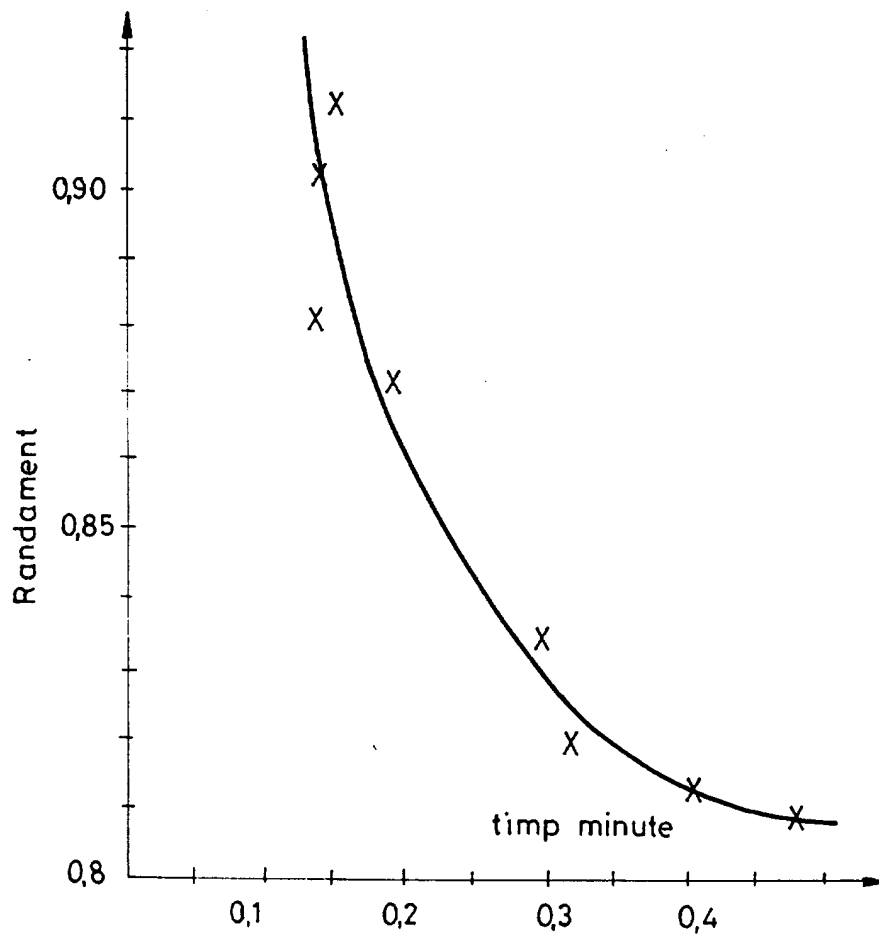


Fig.2

